

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 23 juni 1999 onder nummer 1012418,
ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Vinylethers in onverzadigde polyesterharsen, vinylesters en vinylesterurethanen voor
constructietoepassingen",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 12 december 2001

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'N.A. Oudhof'.

drs. N.A. Oudhof

10.12418UITTREKSEL

De uitvinding betreft uithardbare
5 harssamenstellingen op basis van een onverzadigd
prepolymeer, een daarmee vernetbaar vinylethermonomeer
en een of meer andere monomeren voor gebruik als
constructieharsen. De harssamenstelling wordt met een
radicaalvormend systeem dat instabiel is in het
10 temperatuurgebied van -20°C tot $+110^{\circ}\text{C}$ uitgehard, en
bevat een onverzadigd prepolymeer met een zuurgetal van
minder dan 10 mg KOH per g, alsmede een vinylethermono-
meer volgens formule (I) of (II):



15 of



met betekenissen van A, R, R' en n zoals omschreven. De
uitvinding betreft tevens een werkwijze ter bereiding
van dergelijke harssamenstellingen en toepassingen
20 daarvan.

VINYLETHERS IN ONVERZADIGDE POLYESTERHARSSENVINYLESTERS EN VINYLESTERURETHANEN VOOR

5

CONSTRUCTIETOEPASSINGEN

De uitvinding betreft uithardbare
harssamenstellingen op basis van een onverzadigd
10 prepolymeër, een daarmee vernetbaar vinylethermonomeër
en een of meer andere monomeren. Onder een onverzadigd
prepolymeër, zoals bedoeld in het kader van deze
aanvraag, wordt verstaan een onverzadigde polyester,
een vinylester of een vinylesterurethaan. De
15 uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding
zijn in het bijzonder geschikt voor toepassing als
constructieharsen. In het kader van deze aanvraag
worden onder constructieharsen verstaan harsen die
gebruikt worden voor de vervaardiging van vormdelen en
20 andere constructieve elementen met een dikte van ten
minste 1 mm. De uitvinding betreft tevens een werkwijze
voor de bereiding van dergelijke uithardbare harssamen-
stellingen, alsmede toepassingen daarvan.

Harssamenstellingen op basis van een
25 onverzadigd prepolymeër en een daarmee vernetbaar
monomeër zijn bekend uit een artikel van N. Boulkertous
in Kunststof 84 (1994), 1597-1599. Het is gebleken,
dat de beschreven harssamenstellingen, waarin volgens
het artikel een vinylesterhars bij lage temperatuur
30 wordt uitgehard, onvoldoende snel uitharden,
onvoldoende doorharding geven en veelal ook een
kleverig oppervlak opleveren. Dergelijke problemen doen
zich ook bij andere typen onverzadigde prepolymeren

JTH

voor. Er bestaat evenwel nog steeds grote behoefte aan constructieharsen die snel uitharden, goed doorharden en/of een droog, niet kleverig oppervlak opleveren.

Onder snelle uitharding wordt in het kader van de

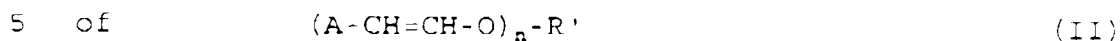
- 5 onderhavige aanvraag in het bijzonder verstaan snelle uitharding bij lage temperatuur, dat wil zeggen bij een temperatuur van -20°C tot $+110^{\circ}\text{C}$, bij voorkeur al bij omgevingstemperatuur, hetgeen meestal bij -15°C tot $+35^{\circ}\text{C}$ zal zijn.

- 10 Een ander nadeel van de harssamenstellingen uit de stand van de techniek is overigens ook vaak de aanwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden styreen als reactief monomeer. Gezien de steeds scherper wordende eisen die de wetgeving op het terrein van milieu en
- 15 omgeving aan fabrikanten en gebruikers van harssamenstellingen opleggen, bestaat er dan ook een grote behoefte aan het ter beschikking stellen van harssamenstellingen met een verlaagd styreengehalte. Vergelijkbare steeds scherper wordende eisen vindt men ook op
- 20 het gebied van het gebruik van (meth)acrylaten e.d. als monomeren. Daarbij zijn met name aspecten van gezondheidszorg (bijv. huidsensibilisering) van belang.

- Doel van de uitvinding is nu het
- 25 verschaffen van uithardbare harssamenstellingen op basis van een onverzadigd prepolymeer, een daarmee verneembaar vinylethermonomeer en een of meer andere monomeren, die bovengenoemde nadelen niet hebben.

- Dit doel wordt volgens de uitvinding verrassenderwijze bereikt doordat in de uithardbare
- 30 harssamenstellingen het vinylethermonomeer een vinylether is met een algemene structuur volgens

formule (I) of (II):



waarbij

- A waterstof of een alkylgroep met 1-3 C-atomen voorstelt, waarbij, indien er meer dan één A aanwezig is, de afzonderlijke groepen A gelijk dan
10 wel verschillend kunnen zijn
- R ofwel een, eventueel vertakte, alifatische groep met 1-20 C-atomen voorstelt, die ook een cyclohexylgroep en eventueel in de koolstofketen ook een of meer O
15 en/of S-atomen kan bevatten, waarbij die groep gesubstitueerd kan zijn met een functionele groep gekozen uit ofwel een hydroxylgroep ofwel een, eventueel met een of twee alkylgroepen met 1-3 C-atomen gesubstitueerde, aminogroep,
20 ofwel een polyethyleenglycol of een polypropyleenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2 tot 10 glycoleenheden, met eventueel aan de vrije hydroxyl groep van de keten nog een alifatische groep met 1-3 C-atomen
25 voorstelt, en
- R' ofwel een restgroep is die overeenkomt met een, eventueel vertakte, alifatische groep met 2-20 C-atomen, die ook een 1,4-dimethyleencyclohexylgroep kan bevatten,
30 ofwel een polyethyleenglycol of een polypropyleenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2 tot 10

glycoleenheden
voorstelt, en
n gelijk is aan 1, 2, 3 of 4, en
waarbij het onverzadigd prepolymeër een zuurgetal heeft
5 van minder dan 10 mg KOH per g, en
waarbij de uitharding geschiedt met een radicaalvormend
systeem dat instabiel is in het temperatuurgebied van
-20°C tot + 110°C.

Het zuurgetal van het onverzadigd
10 prepolymeër zoals in deze aanvraag bedoeld is het
zuurgetal bepaald volgens ISO-2114.

De harssamenstellingen volgens de
uitvinding zijn bijzonder geschikt als constructie-
harsen, hebben een snelle uithardingstijd en een
15 uitstekende doorharding. Door de uitstekende
oppervlakte-uitharding hebben de uit de harssamenstel-
lingen verkregen constructiematerialen tevens direct na
de vervaardiging een droog oppervlak. Bovendien steken
de vinylethermonomeren gunstig af ten opzichte van
20 styreen, resp. (meth)acrylaten wat betreft milieu- en
gezondheidsaspecten.

Het spreekt vanzelf, dat in plaats van één
vinylethermonomeër volgens formule (I) of (II) ook
mengsels van vinylethermonomeren volgens formule (I)
25 en/of (II) kunnen worden toegepast en de daarmee
verkregen uithardbare harssamenstellingen onder de
beschermingsomvang van deze aanvraag begrepen zijn.

De harssamenstellingen bevatten een
onverzadigd prepolymeër, dat wil zeggen ofwel een
30 onverzadigde polyester, of een vinylester of een
vinylesterurethaan of mengsels daarvan. De prepolymeren

hebben in het algemeen een gemiddeld molgewicht van minimaal 250 tot maximaal 5000.

Als onverzadigde polyester in de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding kunnen onverzadigde polyesters worden toegepast met een zuurgetal van minder dan 10 mg KOH per g. Dergelijke onverzadigde polyesters en hun bereiding zijn algemeen bekend. Ze kunnen bereid worden uit onverzadigde polyesters met een hoger zuurgetal door bijv. reactie met alcoholen, glycolen, ethyleencarbonaat, propyleen carbonaat, epoxyverbindingen, isocyanaten of amines. Verwezen zij bijv. naar EP-A-0254186. Ook kunnen bijv. dicyclopentadien gemodificeerde onverzadigde polyesters worden gebruikt. Zie daarvoor bijv. G. Pritchard (Ed.), Developments in Reinforced Plastics - 1 (1980), Applied Science Publishers Ltd, London, ISBN 0-85334-919-3, pag. 64-67.

Als vinylesters (in de literatuur ook wel aangeduid als epoxy(meth)acrylaten) in de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding kunnen alle bekende vinylesters worden toegepast. Tot de vinylesters worden ook gerekend geëthoxyleerd bisfenol-A-ol(meth)acrylaten en onverzadigde polyesters met eindstandige (meth)acrylaatgroepen. De vinylesters hebben meestal vanzelf al een zuurgetal van minder dan 10 mg KOH per g. Dergelijke vinylesters en hun bereiding zijn algemeen bekend. Verwezen zij bijv. naar G. Pritchard (hierboven genoemd), pag. 29-38.

Als vinylesterurethanen (in de literatuur ook wel aangeduid als urethaan(meth)acrylaten) in de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding

kunnen alle bekende vinylesterurethanen worden
toegepast. De vinylesterurethanen hebben in het
algemeen eveneens een zuurgetal van minder dan 10 mg
KOH per g. Dergelijke vinylesterurethanen en hun
5 bereiding zijn algemeen bekend. Verwezen zij bijv. naar
US-A-3876726.

Vinylesterharsen (epoxy(meth)acrylaten) en
vinylesterurethaanharsen (urethaan(meth)acrylaten) zijn
in het algemeen erg geschikt bij chemisch bestendige
10 toepassingen.

De vinylethermonomeren die in de
harssamenstellingen volgens de uitvinding worden
gebruikt zijn vinylethers (of mengsels daarvan) met de
algemene structuur volgens formule (I) of (II):

15



20 waarbij A, R, R' en n de betekenis hebben zoals
hierboven aangegeven.

Dergelijke vinylethers zijn commercieel
verkrijgbaar. Voorbeelden van vinylethers die in de
harssamenstellingen volgens de uitvinding geschikt
25 kunnen worden toegepast zijn onderstaande verbindingen
volgens formule (I):

3-aminopropylvinylether, t-amylvinylether, butylvinyl-
ether, cyclohexaandimethanolmonovinylether, cyclohexyl-
vinylether, 3-diethylaminopropylvinylether, diethy-
30 leenglycolmonovinylether, dodecylvinylether, ethyleen-
glycolbutylvinylether, ethyleenglycolmonovinylether, 3

ethylhexylvinylether, ethylvinylether, hexaandiolmono-
vinylether, hydroxybutylvinylether, methylvinylether,
octadecylvinylether, polyethyleenglycol-520-methylvi-
nylether, triethyleen-glycolmethylvinylether;

5 dan wel volgens formule (II):

butaandioldivinylether, cyclohexaandimethanoldivinyl-
ether, diethyleenglycoldivinylether, dipropyleengly-
coldivinylether, ethyleenglycoldivinylether, hexaan-
dioldivinylether, neopentylglycoldivinylether, tetra-
10 ethyleenglycoldivinylether, triethyleenglycoldivinyl-
ether, trimethylopropaantrivinylether, tripropyleen-
glycoldivinylether.

Naast het onverzadigd prepolymeer en het
vinylethermonomeer kunnen in de harssamenstellingen
15 volgens de uitvinding verder een of meer van de in
harssamenstellingen gebruikelijke andere monomeren
aanwezig zijn. De meest gebruikelijke van dergelijke
andere monomeren zijn styreen en (meth)acrylaten. De
groep van de andere monomeren bestaat in het algemeen
20 uit monomeren uit de groep van verbindingen die met de
ethylenische onverzadiging van het onverzadigd prepoly-
meer kunnen reageren. Voorbeelden van dergelijke andere
monomeren zijn onder andere vinylaromatiese verbin-
dingen, vinylesters en vinylnitrillen. Voorbeelden zijn
25 vinylacetaat, vinylpropionaat, vinylversataat,
 α -methylstyreen, p-methylstyreen, vinyltolueen en
acrylzure of methacrylzure (hydroxy)esters van alko-
len met 1 tot 12 C-atomen. Het is eveneens mogelijk in
het kader van de onderhavige uitvinding dergelijke
30 andere monomeren met meer dan één onverzadiging toe te

passen, bijvoorbeeld butaandioldi(meth)acrylaat, divinylbenzeen, diallylftalaat, triallylcyanuraat of de diallyl- en triallylethers van trimethylolpropan.

De uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding worden uitgehard met behulp van een radicaalvormend systeem dat instabiel is in het temperatuurgebied van -20°C tot $+110^{\circ}\text{C}$.

Onder radicaalvormend systeem wordt hierbij verstaan een verbinding die als radicaalvormer kan optreden, desgewenst in combinatie met een versneller. Uiteraard kunnen ook mengsels van radicaalvormende verbindingen en/of versnellers worden toegepast. Men kan bijvoorbeeld peroxides toepassen als radicaalvormer, zoals bijvoorbeeld diacylperoxides, hydroperoxides, percarbonaten, peresters en mengsels van deze. Het peroxide dat voor de uitharding wordt toegepast bij de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding kan elk daartoe aan de vakman bekende geschikt peroxide zijn. Voorbeelden zijn

methylethylketonperoxide, diacetylperoxide, cyclohexanonperoxide, acetylacetonperoxide, dibenzoylperoxide, di-p-chloorbenzoylperoxide, di-t-butylperoxide, cumeenhydropoxide, dialcylperoxide, cumenylperoxide, diallaurylperoxide, acetylcyclohexaansulfonylperoxide, t-butylperbenzoeaat of t-butylperoctanoaat, cyclonexaan percarbonaat en bis (4-t-butylcyclohexyl)-percarbonaat enz.

Geschikte versnellers zijn bijvoorbeeld tertiaire amines en/of metaalzouten, welke - indien ze al worden toegevoegd - in relatief geringe hoeveelheden aan de harssamenstelling kunnen worden toegevoegd, bij

voorkeur in gewichtshoeveelheden van 0,01 tot 2 gew.-%. Geschikte metaalzouten zijn bijvoorbeeld kobaltoctoaat of -naffenaat, vanadium-, kalium-, calcium-, koper-, mangaan- of zirconcarboxylaten. Geschikte amines zijn

5 bijvoorbeeld anilinederivaten en N,N-bisalkylaryl- amines, zoals bijvoorbeeld N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, N,N-dimethylparatoluidine, N,N-bis- (hydroxyalkyl)arylamine, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-

10 aniline, N,N-bis(β -hydroxyethyl)toluidine, N,N-bis(β -hydroxypropyl)aniline en N,N-bis(β -hydroxypropyl)- toluidine. Eveneens geschikte versnellers zijn de

polymere amines, zoals bijvoorbeeld verkregen uit polycondensatie van N,N-bis(β -hydroxyethyl)aniline met een dicarbonzuur.

15 In de harssamenstellingen volgens de uitvinding kunnen eveneens versterkingsmaterialen en/of vulstoffen aanwezig zijn. Als versterkingsmaterialen kunnen bijvoorbeeld glasvezels, kunststofvezels (Dyneema[®], Twaron[®], polyesterfelt, enz), natuurlijke

20 vezels (jute, sisal, vlas) en koolstofvezels worden gebruikt. Ook kunnen andere versterkende materialen worden gebruikt, bijvoorbeeld holle of vaste glasballetjes of plaatvormige materialen zoals keramiek. Geschikte vulstoffen zijn bijvoorbeeld kaolien,

25 calciumcarbonaat, zwaarspaat, leisteenmeel, talk, aluminiumtrihydraat, cement en zand. Eventueel kunnen ook pigmenten en kleurstoffen in de harssamenstelling aanwezig zijn. Opmerkt zij, dat composieten die vulstoffen bevatten zijn i.h.a. niet uitwisselbaar met

30 behulp van bijv. Ulstraline, met name niet wanneer de

laagdikte van de uit te harden vormdelen groter is dan 1 mm.

Tevens is het mogelijk thixotropeermiddelen zoals colloïdale silica, sterk reactieve kiezelzuren, bentonen, en (eventueel gehydrogeneerde) oliën, zoals bijvoorbeeld castorolie, aan de harssamenstelling toe te voegen.

De vakman kan eenvoudig vaststellen welke eventuele versterkingsmaterialen en/of vulstoffen aan de harssamenstelling volgens de uitvinding moeten worden toegevoegd voor een optimaal resultaat in het toepassingsgebied waar de harssamenstelling zal worden ingezet. De hoeveelheden van dergelijke versterkingsmaterialen en vulstoffen zijn niet kritisch.

Er zij opgemerkt dat er in de octrooi-literatuur weliswaar reeds enkele uithardbare harssamenstellingen beschreven zijn waarin behalve een onverzadigde polyester ook een vinylethermonomeer is opgenomen, doch dat betreft dan voornamelijk harssamenstellingen die door middel van ultravioletstraling worden uitgehard, en zodoende alleen geschikt zijn voor toepassingen waar uitharding in dunnere lagen zoals in coatings, geschiedt. De laagdikte is dan meestal niet dikker dan 0,5 mm. De verkregen onderdelen zijn niet geschikt als constructiematerialen.

Zo worden bijvoorbeeld in JP-A-09059329 UV-uithardbare samenstellingen met vinylethermonomeren beschreven voor toepassing in coatings, lijmen en lakpreparaten, waarin vinylethermonomeren en bijvoorbeeld hydroxybutylvinylether zijn opgenomen. Al eerder is

opgemerkt, dat composieten die vulstoffen bevatten i.h.a. niet uithardbaar zijn met behulp van bijv. UV-straling, met name niet wanneer de laagdikte van de uit te harden vormdelen groter is dan 1 mm.

5 EP-A-0322808 beschrijft eveneens door straling uithardbare harssamenstellingen waarin vinylethermonomeren met elk ten minste twee vinyleenheden naast een onverzadigde polyester aanwezig zijn en die voor toepassing in coatings worden
10 gebruikt. Het ligt geenszins voor de hand dat men dergelijke harssamenstellingen met vinylethers (zoals in JP-A-09059329 en EP-A-0322808) bij toepassing van een ander uithardingsmechanisme met zo verrassend goede resultaten kan inzetten voor de bereiding van
15 constructiematerialen.

In EP-A-0028841 zijn harssamenstellingen beschreven die geschikt zijn voor het vervaardigen van zogenaamde "mouldings" (vormdelen) via SMC- of BMC-technieken. Genoemd octrooischrift is gericht op het
20 verkrijgen van vormdelen met een esthetisch mooi ogend oppervlak en met een goede dimensiestabiliteit (krimpend gedrag). De gunstige oppervlakte-eigenschappen die in genoemd octrooischrift worden nagestreefd worden bereikt door in zogenaamde "low-profile
25 additive" (LPA) bevattende formuleringen naast styreen een (vinylether)monomeer te gebruiken dat slecht met styreen co-polymeriseert. LPA's zijn stoffen die zorgen dat de harssamenstelling bij het uitharden niet of nauwelijks krimp vertoont. Genoemde gebruikelijke
30 uithardingstemperaturen zijn 95°C tot 180°C. In EP-A-0009341 worden als vinylethermonomeren resp. methyl-,

ethyl- en butylvinylether genoemd. Overigens zij ook nog vermeld dat i.h.a. bij SMC- en BMC-toepassingen onverzadigde harsen worden gebruikt met een hoog zuurgetal, bijv. hoger dan 25 mg KOH per g.

5 EP-A-0377927 beschrijft uithardbare harssamenstellingen, en wel voor anaërobe uitharding ten behoeve van chemische verankering, waarbij specifieke azoolverbindingen toegepast moeten worden om de uitharding te versnellen. Temidden van een zeer
10 lange lijst van in die harssamenstellingen toepasbare ethylenisch onverzadigde monomeren worden ook vinylethers genoemd en er wordt vermeld dat dergelijke monomeren ook gemengd met andere polymeriseerbare oligomeren kunnen worden toegepast, bijv. met een
15 onverzadigde polyester. Er zijn in die aanvraag geen aanwijzingen dat vinylethers daadwerkelijk in dergelijke samenstellingen zijn toegepast. Geen der voorbeelden bevat een vinylethermonomeer. Genoemde aanvraag laat bovendien geenszins zien dat de
20 toepasbaarheid van dergelijke harssamenstellingen ook buiten het terrein van de chemische verankering zou kunnen plaatsvinden.

In DE-A-3940136 worden, eveneens voor toepassing wat betreft chemische verankering, uithardbare harssamenstellingen op basis van een onverzadigde polyester en een daarmee geheel of gedeeltelijk in
25 plaats van styreen polymeriseerbare verbinding beschreven waarbij zeer in het bijzonder diverse esters (waarin een of meer onverzadigingen bevattende cyclomalische restgroepen aanwezig moeten zijn om
30 een goed resultaat te verkrijgen). Weliswaar wordt in

de tekst van genoemd octrooischrift ook aangegeven dat de betreffende restgroep ook aanwezig kan zijn in een molecuul dat tevens een allyl- of vinylethergroep bevat, doch de voordelen van het gebruik van dergelijke
5 ethers boven het gebruik van de vorengenoemde esters blijken geenszins.

In de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding is het vinylethermonomeer bij voorkeur een mono- en / of divinylethermonomeer. De
10 daarmee verkregen harssamenstellingen vertonen in de meeste toepassingen de beste eigenschappen.

Meer in het bijzonder is het vinylethermonomeer gekozen uit de groep van butaandioldivinylether, butylvinylether, cyclo-
15 hexaandimethanoldivinylether, cyclohexaandimethanolmonovinylether, diethyleenglycoldivinylether, ethyleenglycoldivinylether, 2-ethylhexyldivinylether, ethylvinylether, hexaandioldivinylether, hydroxybutylvinylether, methylvinylether, triethyleenglycoldivinylether,
20 triethyleenglycolmethylvinylether en trimethylolpropaantrivinylether.

Het vinylethermonomeer dat in de harssamenstellingen volgens de uitvinding wordt toegepast is bij voorkeur hydroxybutylvinylether of
25 triethyleenglycoldivinylether. De daarmee verkregen harssamenstellingen hebben bijzonder gunstige eigenschappen wat betreft hun uithardingstijd (en gelijktijdig, als wat betreft hun doorharding aan het oppervlak (hetgeen tot uiting komt in bijzonder droge,
30 niet kleverige oppervlakken na uitharding).

Het onverzadigd prepolymer in de

uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding is bij voorkeur een (meth)acrylaat bevattende hars.

Met de meeste voorkeur is de als onverzadigd prepolymeer gebruikte (meth)acrylaat
5 bevattende hars een vinylesterurethaanhars.

In de uithardbare harssamenstellingen volgens de uitvinding bedraagt de hoeveelheid vinyl-ethermonomeer in het algemeen 0,5-50 gew.%, berekend t.o.v. het gewicht van de totale harssamenstelling.

10 Waar in deze aanvraag wordt gesproken over het gewicht van de totale harssamenstelling wordt daarmee steeds bedoeld het totaal gewicht van de harssamenstelling als zodanig, dat wil zeggen exclusief de gebruikte versterkingsmaterialen en/of vulstoffen.

15 Het totaalgewicht van de harssamenstellingen wordt derhalve steeds berekend als het totaalgewicht van enkel de componenten (A) onverzadigd prepolymeer, (B) vinyl ethermonomeer, (C) een of meer andere monomeren en (D) radicaalvormend systeem.

20 Meestal zal de hoeveelheid vinyl ethermonomeer 3-25 gew.% bedragen.

Meer in het bijzonder bedraagt de hoeveelheid vinyl ethermonomeer 5-20 gew.% berekend t.o.v. het gewicht van de totale harssamenstelling. Bij
25 die gehalten aan vinyl ethermonomeer geeft de harssamenstelling de beste resultaten in de diverse toepassingen. Bij een gehalte lager dan 0,5 gew.% aan vinyl ethermonomeer is het effect van de aanwezigheid van het vinyl ethermonomeer nauwelijks meer te merken.
30 terwijl bij een gehalte boven de 50 gew.% aan vinyl ethermonomeer geen extra effect op de eigen

schappen meer wordt waargenomen.

De uitvinding betreft tevens een werkwijze voor de bereiding van een uithardbare harssamenstelling op basis van een onverzadigd prepolymeër, een daarmee vernetbaar vinylethermonomeër en een of meer andere monomeren. In de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding bereidt men de harssamenstelling door het blenden van

- (1) een onverzadigd prepolymeër met een zuurgetal van minder dan 10 mg KOH per g,
- (2) een vinylethermonomeër met een algemene structuur volgens formule (I) of (II):



waarbij

- A waterstof of een alkylgroep met 1-3 C-atomen voorstelt, waarbij, indien er meer dan één A aanwezig is, de afzonderlijke groepen A gelijk dan wel verschillend kunnen zijn,
- R ofwel een, eventueel vertakte, alifatische groep met 1-20 C-atomen voorstelt, die ook een cyclohexylgroep en eventueel in de koolstofketen ook een of meer O- en/of S atomen kan bevatten, waarbij die groep gesubstitueerd kan zijn met een functionele groep gekozen uit ofwel een hydroxylgroep ofwel een, eventueel met een of twee alkylgroepen met 1-3 C-atomen gesubstitueerde, aminogroep,

ofwel een polyethyleenglycol of een polypropy
leenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2
tot 10 glycoleenheden, met eventueel aan de
vrije hydroxylgroep van de keten nog een
5 alifatische groep met 1-5 C-atomen

voorstelt, en

R' ofwel een restgroep is die overeenkomt met een,
eventueel vertakte, alifatische groep met 2-20
C-atomen, die ook een 1,4-dimethyleencyclohexyl
10 groep kan bevatten,

ofwel een polyethyleenglycol of een polypropy
leenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2
tot 10 glycoleenheden

voorstelt, en

15 n gelijk is aan 1, 2, 3 of 4,

(3) een of meer andere monomeren,

(4) tezamen met eventueel verder benodigde vulstoffen
en/of additieven,

20 waarna de harssamenstelling kan worden uitgehard door
toevoeging van een radicaalvormend systeem dat instabiel is in het temperatuurgebied van -20°C tot +110°C.

De uitvinding heeft tevens betrekking op de
toepassing van uithardbare harssamenstellingen volgens
de uitvinding (of bereid volgens de werkwijze daarvan)
25 voor het vervaardigen van vormdelen of constructiemate-
rielen. De uitvinding kan daarbij in een breed scala
van toepassingsgebieden worden ingezet, zoals b.v. in
"Roofing" (dakbedekking), in "Flooring"
(vloerwerkvloeren), in "Putties" (plakplamuren), in
30 "Rockbolts" (mechanische verankering), enz.

De uithardbare harssamenstellingen volgens

de uitvinding kunnen ook worden gebruikt bij zogenaamde open-mal-technieken zoals hand-lay-up en spray-up, alsmede voor versterkte materialen ter vervanging van betonelementen ("Re-bars"), binnenbekleding van buizen e.d. ("Re-lining"), en in technieken zoals pultrusie, reaction-transfer moulding (RTM), vacuum-injectie, enz. Voor een algemene beschrijving van dergelijke harsverwerkingstechnieken en toepassingen zij verwezen naar bijv. P.K. Malick en S. Newman (Eds.), Composite Materials Technology (1990), Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, ISBN 3-446-15684-4. In dergelijke technieken is uitharding met toepassing van initiatie door UV-licht doorgaans niet geschikt vanwege de laagdikte van de vormdelen enz. alsmede vanwege het gebruik van vulstoffen en/of andere additieven.

In het bijzonder worden de harssamenstellingen met grote voordelen toegepast in, afwerkvloeren, dakbedekkingmateriaal en chemische verankeringen.

De uitvinding zal nu verder worden toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden, zonder daarbij evenwel beperkt te zijn tot de in de voorbeelden getoonde samenstellingen.

Voorbeeld 1: Een vergelijkingsvoorbeeld A1.

Toevoeging van hydroxybutylvinylether aan een laas-reactieve, flexibele isoftaalzure onverzadigde polyester (die al 35 gew.% styreen bevat en gemodificeerd is door reactie van de zuurgroepen met 2,3-epoxypropylneodecanoaat, zodat het zuurgetal van de hars ongeveer 5 mg KOH per g bedroeg), Hars A. De verkregen harssamenstelling kan uitstekend worden toegepast in.

dakbedekkingen en afwerkvloeren. In het vergelijkings-
voorbeeld is in plaats van hydroxybutylvinylether extra
styreen toegevoegd. De aangegeven hoeveelheden zijn in
gewichtsdelen.

- 5 E.e.a. is in onderstaande tabel samengevat, waarbij de
kwaliteit van de harssamenstellingen is beoordeeld aan
de hand van de bepaling van de geltijden volgens DIN
16945.

10 Tabel bij Voorbeeld 1:

	Vgl. vb. A	Vb. 1
Hars A	100	100
Styreen	5	-
Hydroxybutylvinylether	-	5
Dimethyl para toluidine	0.3	0.3
Lucidol CH-50 (*)	4.0	4.0
Geltijd bij 23°C (in minuten + seconden)	25' 42''	17' 56''

(*) Lucidol CH-50™ is een product van AKZO Nobel en
bevat dibenzoylperoxide 50% in dicyclohexylftalaat.

- 15 Voorbeeld 2.1 en 2.2 (en vergelijkingsvoorbeelden 2A en
2B)

Toevoeging van vinylethers aan Hars B (een
vinylesterurethaanhars op basis van 1 mol dipropyleen-
glycol, 2 mol diisocyanat (MDI) en 2 mol
2-hydroxypropylmethacrylaat, opgelost in een mengsel
van acetoacetoxyethylmethacrylaat en 1,4 butaan

dioldimethacrylaat; de hars bevat verder isopropylparatoluidine als versneller en heeft een zuurgetal van 0 mg KOH per g). De verkregen harssamenstellingen volgens de uitvinding kunnen
5 bijzonder goed worden gebruikt in constructieve toepassingen.

In de vergelijkingsvoorbeelden is in plaats van hydroxybutylvinylether of triethyleenglycol-divinylether ofwel géén extra component toegevoegd, dan
10 wel extra hydroxypropylmethacrylaat. De aldus verkregen harssamenstellingen zijn minder geschikt.

De aangegeven hoeveelheden zijn in gewichtsdelen.

E.e.a. is in onderstaande tabel samengevat,
15 waarbij de kwaliteit van de harssamenstellingen is beoordeeld aan de hand van de bepaling van de geltijden, resp. van de tijden behorende bij het interval van 25°C tot het bereiken van de exotherme piek, alsmede het daarbij behorende temperaturniveau.
20 De geltijd werd gemeten conform DIN 16943 ; bij 25°C in een gethermostateerd bad, statisch en in een gedefinieerde reageerbuis.

Tevens werd de droogte van het uitgeharde oppervlak beoordeeld.

Tabel behorende bij Voorbeeld 2:

	Vgl. vb.2A	Vgl. vb.2B	Vb. 2.1	Vb. 2.2
Bar B	100	100	100	100
hydroxypropylmethacrylaat		10	-	-
hydroxybutylvinylether	-	-	10	-
triethyleenglycoldivinylether	-	-	-	10
Lucipal 20 (*)	20	20	20	20
Geeltijd:				
interval 25-35°C in minuten	4.9	5.6	4.5	5.5
interval 25°C preexotherm in minuten	8.3	8.4	6.7	8.0
preexotherm (°C)	150	150	163	158
opervlakte beschildering	zeer nat	zeer nat	50% droog	30% droog

*) Lucipal 20 is een product van ARO Nobel en bevat dibenzoylperoxide 20% in methylcarbonaat.

CONCLUSIES

1. Uithardbare harssamenstellingen op basis van een
5 onverzadigd prepolymeer, een daarmee vernetbaar
vinylethermonomeer en een of meer andere
monomeren, met het kenmerk, dat het
vinylethermonomeer een vinylether is met een
algemene structuur volgens formule (I) of (II):



of



15 waarbij

A waterstof of een alkylgroep met 1-3 C-atomen
voorstelt, waarbij, indien er meer dan één A
aanwezig is, de afzonderlijke groepen A
gelijk dan wel verschillend kunnen zijn,

20 R ofwel een, eventueel vertakte, alifatische
groep met 1-20 C-atomen voorstelt, die ook
een cyclohexylgroep en eventueel in de
koolstofketen ook een of meer O- en/of
S-atomen kan bevatten, waarbij die groep
25 gesubstitueerd kan zijn met een functionele
groep gekozen uit ofwel een hydroxylgroep
ofwel een, eventueel met een of twee
alkylgroepen met 1-3 C-atomen
gesubstitueerde, aminogroep,
30 ofwel een polyathyleenglycol of een
polypropyleenglycol met een gemiddelde

- ketenlengte van 2 tot 10 glycoleenheden, met eventueel aan de vrije hydroxylgroep van de keten nog een alifatische groep met 1-5 C-atomen
- 5 voorstelt, en
- R' ofwel een restgroep is die overeenkomt met een, eventueel vertakte, alifatische groep met 2-20 C-atomen, die ook een 1,4-dimethyleencyclohexylgroep kan bevatten,
- 10 ofwel een polyethyleenglycol of een polypropyleenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2 tot 10 glycoleenheden
- voorstelt, en
- n gelijk is aan 1, 2, 3 of 4, en
- 15 waarbij het onverzadigd prepolymeer een zuurgetal heeft van minder dan 10 mg KOH per g, en waarbij de uitharding geschiedt met een radicaalvormend systeem dat instabiel is in het temperatuurgebied van -20°C tot +110°C.
- 20 2. Uithardbare harssamenstellingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vinylethermonomeer een mono- en / of divinylethermonomeer is.
3. Uithardbare harssamenstellingen volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het vinylethermonomeer
- 25 gekozen is uit de groep van
- butaandioldivinylether, butylvinylether, cyclohexaandimethanoldivinylether,
- cyclohexaandimethanolmonovinylether,
- diethyleenglycoldivinylether, ethyleenglycol-
- 30 divinylether, 2-ethylhexyldivinylether,
- ethylvinylether, hexaandioldivinylether,

hydroxybutylvinylether, methylvinylether,
triethyleenglycoldivinylether, triethyleen-
glycolmethylvinylether en
trimethylolpropaantrivinylether.

- 5 4. Uithardbare harssamenstellingen volgens conclusie
3, met het kenmerk, dat het vinylethermonomeer
hydroxybutylvinylether of
triethyleenglycoldivinylether is.
5. Uithardbare harssamenstellingen volgens een der
10 conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het
onverzadigd prepolymeër een (meth)acrylaat
bevattende hars is.
6. Uithardbare harssamenstellingen volgens conclusie
5, met het kenmerk, dat de (meth)acrylaat
15 bevattende hars een vinylesterurethaanhars is.
7. Uithardbare harssamenstellingen volgens een der
conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de
hoeveelheid vinylethermonomeer 0,5-50 gew.%
bedraagt t.o.v. het gewicht van de totale
20 harssamenstelling.
8. Uithardbare harssamenstellingen volgens conclusie
7, met het kenmerk, dat de hoeveelheid
vinylethermonomeer 5-20 gew.% bedraagt t.o.v. het
gewicht van de totale harssamenstelling.
- 25 9. Werkwijze voor de bereiding van een uithardbare
harssamenstelling op basis van een onverzadigd
prepolymeër, een daarmee vernetbaar
vinylethermonomeer en een of meer andere
monomeren,
30 met het kenmerk,
dat men de harssamenstelling bereidt door het

blenden van

- (1) een onverzadigd prepolymer met een zuurgetal
van minder dan 10 mg KOH per g,
(2) een vinylethermonomeer met een algemene
5 structuur volgens formule (I) of (II):



of



10

waarbij

A waterstof of een alkylgroep met 1-3 C-atomen
voorstelt, waarbij, indien er meer dan één A
aanwezig is, de afzonderlijke groepen A

15

gelijk dan wel verschillend kunnen zijn

R ofwel een, eventueel vertakte, alifatische
groep met 1-20 C-atomen voorstelt, die ook

20

een cyclohexylgroep en eventueel in de
koolstofketen ook een of meer O- en/of
S-atomen kan bevatten, waarbij die groep
gesubstitueerd kan zijn met een functionele

groep gekozen uit ofwel een hydroxylgroep

ofwel een eventueel met een of twee

alkylgroepen met 1-3 C-atomen

25

gesubstitueerde, aminogroep

ofwel een polyethyleenglycol of een

polypropyleenglycol met een gemiddelde

ketenlengte van 2 tot 10 glycoleenheden, met

eventueel aan de vrije hydroxylgroep van de

30

keten nog een alifatische groep met 1-3

C-atomen

voorstelt, en

R' ofwel een restgroep is die overeenkomt met een, eventueel vertakte, alifatische groep met 2-20 C-atomen, die ook een 1,4-dimethyleencyclohexylgroep kan bevatten ofwel een polyethyleenglycol of een polypropyleenglycol met een gemiddelde ketenlengte van 2 tot 10 glycoleenheden

voorstelt, en

n gelijk is aan 1, 2, 3 of 4,

(3) een of meer andere monomeren

(4) tezamen met eventueel verder benodigde vulstoffen en/of additieven,

waarna de harssamenstelling kan worden uitgehard

door toevoeging van een radicaalvormend systeem dat instabiel is in het temperatuurgebied van -20°C tot $+110^{\circ}\text{C}$.

10. Toepassing van uithardbare harssamenstellingen volgens een der conclusies 1-8 of van uithardbare harssamenstellingen bereid volgens conclusie 9 voor het vervaardigen van vormdelen of constructiematerialen.

11. Toepassing van harssamenstellingen volgens een der conclusies 1-8 of van harssamenstellingen bereid volgens conclusie 9 in afwerkvloeren, dakbedekkingmateriaal of chemische verankeringen.